

## СЕРЕДНЬОТЕМПЕРАТУРНИЙ СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТУ «С/LiFePO<sub>4</sub>» - КАТОДУ ЛІТІЙ- ІОННОГО АКУМУЛЯТОРА

О.В. Потапенко<sup>1</sup>, Ю.О. Тарасенко<sup>2</sup>, М.Т. Картель<sup>2</sup>, Е.В. Панов<sup>1</sup>,  
А.В. Потапенко<sup>3</sup>, В.А. Галагуз<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України,  
03680 Київ 142, просп. Палладіна 32/34;

<sup>2</sup>Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна;

<sup>3</sup>Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, 03142, Київ,  
просп. Акад. Вернадського 38а

*Запропоновані методики середньотемпературного синтезу в розплавах LiNO<sub>3</sub> і NaCl-KCl нанокристалів «С/LiFePO<sub>4</sub>» - катодного матеріалу для літій-іонного акумулятора. Показано, що утворюються порошки з середнім розміром частинок ~18 нм зі структурою олівіну та з фрагментами карбону на поверхні. Електрохімічне тестування зразків показало наступні характеристики: опір електроду та переносу заряду 75 і 100 Ом, коефіцієнт дифузії літію -  $4 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с, зарядна ємність 140 мА·год/г при струмі 30 мА/г та піках напруги 3,1 і 3,7 В. Ключові слова: синтез у розплавах, літійферумфосфат, наноккомпозит, дифузія літію, зарядна ємність.*

### Вступ

Матеріали на основі літійферумфосфату (LiFePO<sub>4</sub>) на сьогодні є одними з кращих для катодів комерційних літій-іонних акумуляторів [1]. Однак при зарядці та розрядці такого катода струмом високої густини залишаються проблеми через низькі значення електронної провідності кристалів LiFePO<sub>4</sub> і швидкості дифузії літію. Згідно з даними літератури [2–8], застосовані для оптимізації функціональних властивостей LiFePO<sub>4</sub> підходи, базуються на зміні складу та структури кристалів LiFePO<sub>4</sub> і не усувають усіх проблем катода та суттєво ускладнюють технологію його отримання.

На основі аналізу робіт попередників нами були сформульовані [9] нові напрями отримання ефективного катодного матеріалу: середньотемпературний синтез LiFePO<sub>4</sub> нанометрових розмірів у кристалічній формі без застосування додаткової термообробки; формування дефектної структури шляхом заміщення Fe<sup>2+</sup> деякими d-металами в катіонній підгратці LiFePO<sub>4</sub> та створення в процесі кристалізації LiFePO<sub>4</sub> наноккомпозита з високопровідним вуглеграфітом «С/LiFePO<sub>4</sub>». Як показали наші дослідження [9], більшість цих задач можна розв'язати використанням рідиннофазового синтезу катодного матеріалу в розплаві солей літію при 400–700 °С.

Як показано [9–11], більшість цих завдань можна розв'язати, використовуючи рідиннофазовий синтез катодного матеріалу в розплаві неорганічних солей при помірних температурах: запропоновані різні шляхи проведення процесу середньотемпературного синтезу нанокристалічного LiFePO<sub>4</sub>. У першому з них реалізований іонний обмін NH<sup>4+</sup> прекурсором NH<sub>4</sub>FePO<sub>4</sub> при 450 °С у розплаві LiNO<sub>3</sub> (реакційне середовище) на Li<sup>+</sup>. Другий – включає дві стадії: утворення в розплаві реакційно-активної частинки O<sup>2-</sup> для підвищення основності розплаву та взаємодію O<sup>2-</sup> з аніоном P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> з метою утворення активної форми PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, яка бере участь в обмінній реакції з розплавом. У третьому використовується безпосередня взаємодія прекурсорів

( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{FePO}_4$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{FePO}_4$ ) у розплавах  $\text{LiNO}_3$  при  $450\text{ }^\circ\text{C}$  і  $\text{KCl-NaCl}$  при  $650\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ .

Рідиннофазовий синтез у сольових розплавах має ряд принципових відмінностей [9–11] у порівнянні з відомими способами, що використовуються у виробництві комерційного  $\text{LiFePO}_4$  („золь-гель”-метод і осадження у водному розчині з подальшою термообробкою, твердофазний синтез при  $800\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$  та ін.). У випадку з розплавами це: м'які умови синтезу, висока розчинність прекурсорів  $\text{Li}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{P}$ , можливість утворення зон локального пересичення, які сприяють осадженню нанокристалів  $\text{LiFePO}_4$ . Високі швидкості транспортних стадій та реакцій взаємодії прекурсорів  $\text{Li}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{P}$  у розплаві перешкоджають утворенню великих кристалів у реакційному середовищі, сприяють гомогенності  $\text{LiFePO}_4$  за складом і монодисперсністю, а низька розчинність  $\text{LiFePO}_4$  в розплаві забезпечує високий вихід  $\text{LiFePO}_4$ . При цьому в процесі синтезу одночасно відбуваються осадження  $\text{LiFePO}_4$ , його кристалізація та карбонізація на нанокристалах  $\text{LiFePO}_4$  карбонвмісного прекурсора. Останній необхідний для отримання нанокомпозиту « $\text{C/LiFePO}_4$ » і підбирається за близькістю його температури карбонізації та температури синтезу  $\text{LiFePO}_4$ . Реакційним середовищем у нашому випадку були нітратні та хлоридні розплави, в які вводяться прекурсор  $\text{Li}$ ,  $\text{Fe}$  і  $\text{P}$ , а також карбонвмісні добавки (сахароза, глюкоза, високомолекулярні спирти).

Застосовували два прийоми для формування карбонвмісних нанокомпозитів « $\text{C/LiFePO}_4$ »: додавання до катодного матеріалу дисперсного вуглецю (carbon black), або осадження вуглецевого покриття на зернах  $\text{LiFePO}_4$  шляхом піролізу в розплаві карбонвмісних прекурсорів (сахароза, глюкоза, аскорбінова кислота та ін.). Для отримання форм « $\text{C/LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ » (заміщення в катіонній підгратці  $\text{Fe}^{2+}$  іонами  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Co}$  та ін. в кількості 1-3 % ат.) використовували ту ж схему синтезу; при цьому як прекурсор допанта застосовували оксигенвмісні сполуки зазначених металів.

На циклічних вольтамперограмах для катоду на основі  $\text{LiFePO}_4$  помітні гострі піки при потенціалах 3,5 і  $-3,35\text{ В}$ . Це свідчить, що інтеркаляція/деінтеркаляція літію в синтезований катодний матеріал відбувається в оборотних умовах у вузькому інтервалі потенціалів, тобто в отриманому матеріалі створені сприятливі умови для електродних процесів за участі літію. З розрядних характеристик цього катода в області напруг  $2,5\text{--}4,0\text{ В}$  отримана розрядна ємність близько  $130\text{ мА}\cdot\text{год}/\text{г}$  при струмі  $3\text{ С}$ . Широке плато розряду при  $3,3\text{ В}$  свідчить про наявність двофазної реакції між  $\text{LiFePO}_4$  і  $\text{FePO}_4$ . Отримані дані свідчать, що синтезований в сольових розплавах матеріал перевершує за функціональними властивостями (кінетика циклювання, оборотність реакції) відомі матеріали.

Отримані характеристики « $\text{C/LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ »-катодів обумовлені тим, що заміщення в катіонній підгратці нанокристалів  $\text{LiFePO}_4$  частини заліза, наприклад на хром, приводить (за [1, 8]) до формування структурних дефектів, які полегшують дифузію літію в катодному матеріалі. Це прискорює процеси інтеркаляції/деінтеркаляції літію в фосфаті заліза, а на циклічних вольтамперограмах проявляється у вигляді високих катодних і анодних піків, які характеризують процеси інтеркаляції/деінтеркаляції як оборотні.

Мета цієї роботи – вивчення особливостей запропонованих рідиннофазових методів синтезу  $\text{LiFePO}_4$  і композита  $\text{C/LiFePO}_4$ , характеристика продуктів синтезу та тестування катодів на основі отриманих матеріалів.

### Експериментальна частина

Для синтезу  $\text{LiFePO}_4$  та композитів « $\text{C/LiFePO}_4$ » використовували солі  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{FePO}_4$ ,  $\text{LiNO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  та сахарозу, глюкозу, фруктозу марок «ч.д.а.» та «х.ч.». Синтези проводили у

герметичному вакуумованому кварцовому реакторі з контрольованим інертним середовищем (аргон або аргон +5% H<sub>2</sub>). Реактор міститься в електричній пічці фірми “Карболіт” з програмованим режимом нагрівання та охолодження (КУП БАЙТ ТРП 08-ТП7). У реакторі наплавляли солі нітратів (або хлоридів) і вносили прекурсор заліза, фосфору та вуглецьвмісних сполук. Розплав витримували при 400 °С (нітрати) або 600 °С (хлориди) протягом 6 год і розчиняли у дистильованій воді. Отриманий осад відмивали від солей шляхом декантації, виділяли з розчину центрифугуванням, висушували при 120 °С 2 год, після чого використовували для дослідження фізико-хімічних властивостей порошків та виготовлення катодної маси.

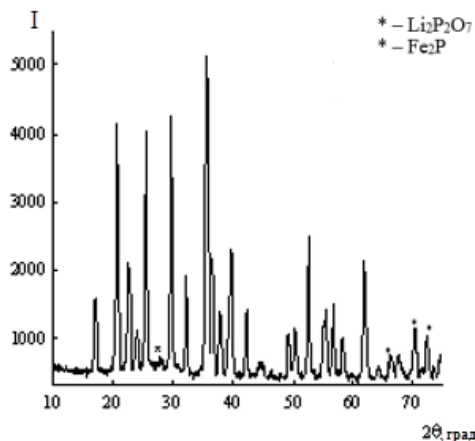
Для вивчення взаємодії прекурсорів при утворенні літійованих фосфатів застосовували деріватографію. Для характеристики продуктів синтезу (порошків фосфатів) використовували хімічний аналіз зразків, рентгенофазовий аналіз (ДРОН-ЗМ), для елементного дослідження використовували модуль типу JED 2300 електронного мікроскопу «JEOL JSM – 6060 LA»; цей самий мікроскоп використовували і для вивчення морфології порошків. Вольтамперометрія та імпедансні виміри виконані з використанням потенціостатів «IPC Compact» та «Autolab-30 PGSTAT302N» з модулем FRA (Frequency Response Analyzer). Швидкість сканування потенціалу становить 0,1 та 0,2 мВ/с. Спектри електрохімічного імпедансу електрода «C/LiFePO<sub>4</sub>» вивчали у частотному діапазоні 10<sup>-3</sup> – 10<sup>6</sup> Гц. Керування модулем FRA виконували за допомогою програми «Autolab 4.9» при амплітуді змінної напруги на комірці 5 мВ і наступною обробкою даних у пакеті «Zview 2.0».

Для отримання плівкових катодів на диск з алюмінієвої фольги (або неіржавіючої сталі) завтовшки 100 мкм наносили катодну масу наступного складу: 80% активної речовини (літійований фосфат заліза) : 10% ацетиленової сажі (у разі відсутності органічних добавок): 10% PVDF (poly-1,1-difluoroethylene) у 1-метил-2-піролідоні. Електроди сушили у вакуумі при 120 – 140 °С впродовж 5–6 год. Анод – металічний літій, напресований на диск з мідної сітки. Операцію збирання комірки проводили у сухому боксі. Як електроліт використовували 1М розчин LiBF<sub>4</sub> в ЕС:ДМС (1:1), або пропіленкарбонаті, а також 0,6 М розчин біс(оксалато)борату літію (LiBOB) в еквімолярній суміші етиленкарбонату (ЕС) та диметилкарбонату (ДМС). Потенціали катода наведено відносно Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup> – електрода у цьому ж електроліті. Коефіцієнти дифузії іонів літію (D<sub>Li</sub>) розраховували з циклічних вольтамперограм (ЦВА), а також за даними імпедансу Варбурга.

Попереднє дослідження властивостей прекурсорів карбону, необхідних для отримання композита «C/LiFePO<sub>4</sub>», показало, що найбільш прийнятними є сахароза, глюкоза та фруктоза. Оскільки формування нанокompозитів «C/LiFePO<sub>4</sub>» відбувається в процесі синтезу, то необхідно, щоб температури плавлення і карбонізації цих речовин були близькими до температури синтезу LiFePO<sub>4</sub>. Тільки при цих умовах на кристалах може утворитися плівка розплавленого прекурсора, яка буде формувати вуглецеве покриття. З цих міркувань оптимальною є сахароза, температури плавлення і карбонізації якої близькі до 250 і 450 °С відповідно.

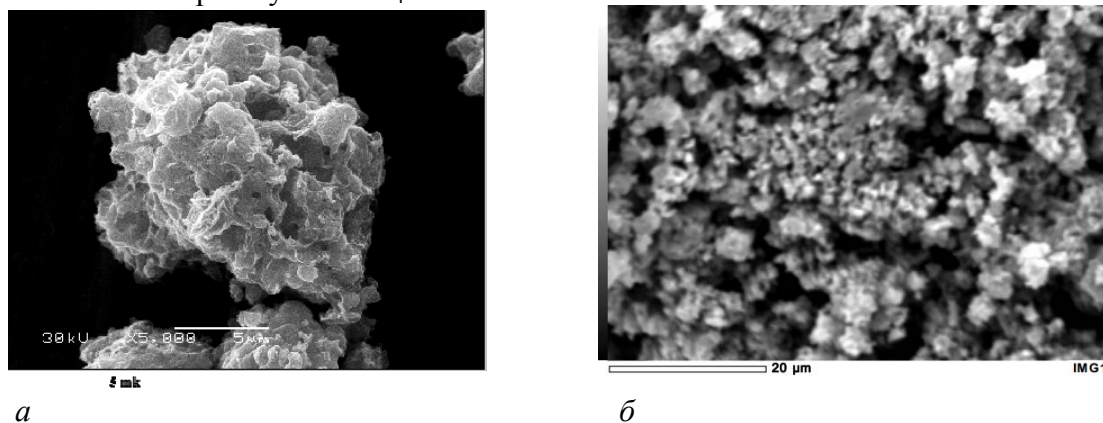
### **Результати та їх обговорення**

Згідно з рентгенівською дифрактограмою (рис.1), синтезований продукт – кристали зі структурою олівіну (при 2θ 20.7, 25.5, 29.7, 35.5) з малими домішками фаз Li<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> і Fe<sub>2</sub>P; рефлекси уширені, що дозволяє (по формулі Шерера) обчислити середній розмір (18 нм) частинок порошку. Помітні також агрегати з середніми розмірами ~1 мкм (див. SEM-зображення, рис.2).



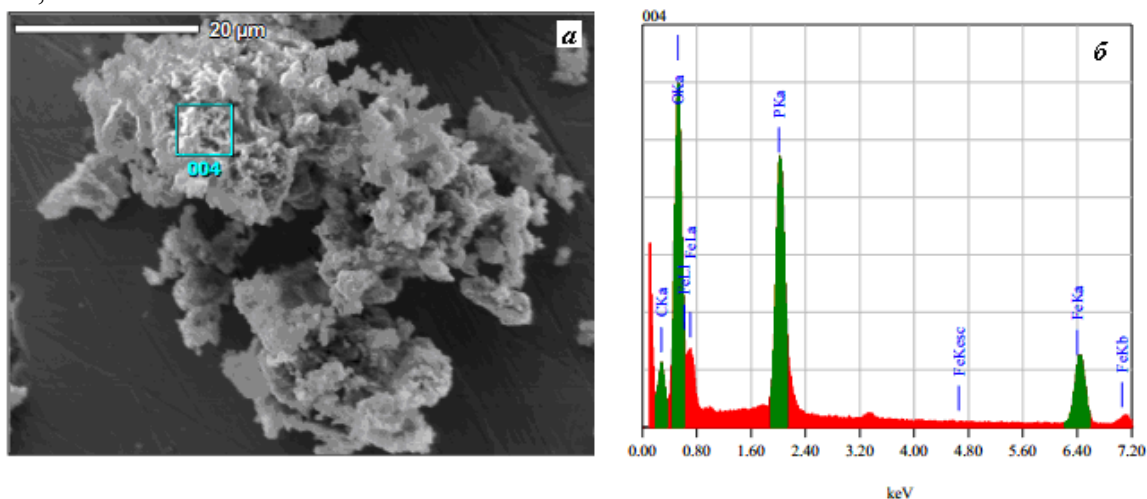
**Рис. 1.** Дифрактограма синтезованого зразка «C/LiFePO<sub>4</sub>» (CuK<sub>α</sub>-випромінювання).

На SEM-зображенні (рис.2) показана морфологія синтезованих порошків «C/LiFePO<sub>4</sub>». У процесі синтезу формуються фрактальні структури, які сприяють прискоренню поверхневих реакцій. Аналіз даних за допомогою модуля JED 2300 JSM-6060 свідчить про досить рівномірний розподіл феруму та карбону в зерні синтезованого порошку LiFePO<sub>4</sub>.



**Рис. 2.** SEM-зображення синтезованого зразка нанокompозита «C/LiFePO<sub>4</sub>»: агломерат (а), загальний вигляд порошку (б).

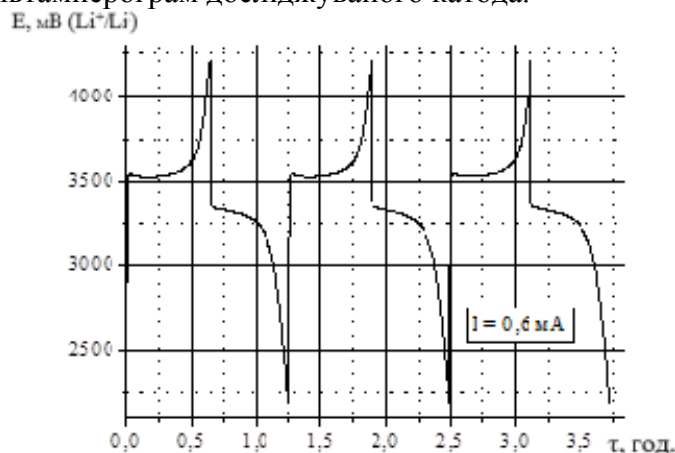
Згідно з даними графіка (рис. 3, б), елементний склад виділеного фрагмента синтезованого зразка (рис.3, а) становить: С 19,07 % ат., О 34,61 % ат., Р 17,27 % ат., Fe 29,05% ат.



**Рис. 3.** SEM-зображення (а) та EDX-спектр (модуль JED-2300) виділеного фрагмента синтезованого зразка нанокompозита «C/LiFePO<sub>4</sub>».

Дещо завищений вміст вуглецю у зразку (порівняно із заданим) обумовлений його додатковим утворенням при термічному розкладанні прекурсору  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ .

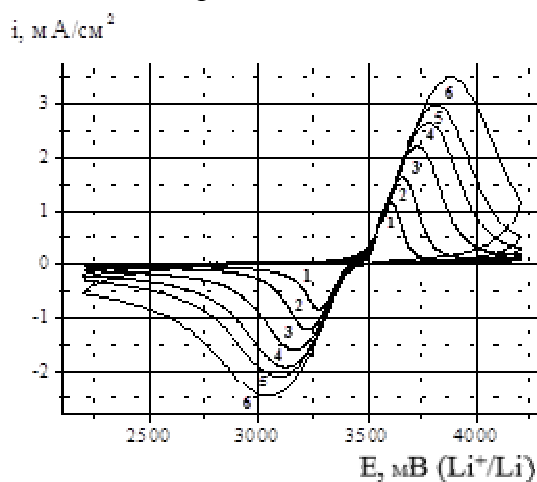
Електрохімічне тестування синтезованого катодного матеріалу показало, що вуглецева фаза, яка утворюється при карбонізації сахарози в сольовому розплаві, близька за електропровідністю до вуглеграфіту і суттєво підвищує електронну провідність композита. Такий висновок можна зробити з аналізу заряд-розрядних характеристик і вольтамперограм досліджуваного катода.



**Рис. 4.** Стационарні заряд-розрядні характеристики електрода «C/LiFePO<sub>4</sub>» у 0,6 М розчині LiBOB у суміші ЕС:ДМС (1:1).

Циклювання композита «C/LiFePO<sub>4</sub>» проводили в області потенціалів 2,2–4,2 В (рис.4). На заряд-розрядній кривій спостерігається плато в області потенціалів 3,4 – 3,5 В, що відповідає за інтеркаляцію/деінтеркаляцію літію в структурі олівіну. Питома ємність LiFePO<sub>4</sub> при густині струму 30 мА/г становить 142 мА·ч/г, що менше очікуваного результату. Це може бути пов'язане з присутністю іонів  $\text{Fe}^{3+}$  у композиті, наявність яких призводить до зменшення питомої ємності зразка. Зростання густини розрядного струму від 30 мА/г до 920 мА/г призводить до зниження питомої ємності з 120 до 60 мА·год./г.

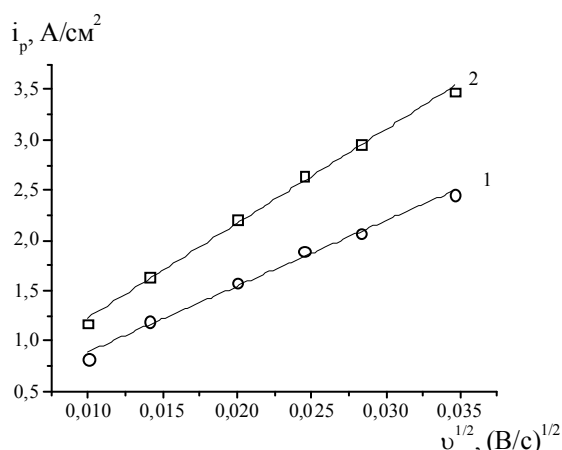
Циклічні вольтамперограми зразка «C/LiFePO<sub>4</sub>» у залежності від швидкості розгортки потенціалу представлені на рис.5. Потенціали піків струму  $i_p$  на ЦВА близькі до величин, отриманих для подібних електродів іншими авторами [12,13].



**Рис. 5.** Вольтамперограми електрода «C/LiFePO<sub>4</sub>» у 0,6 М розчині LiBOB у суміші ЕС:ДМС (1:1). Швидкість розгортки потенціалу  $v$ : 0,1 (1); 0,2 (2); 0,4 (3); 0,6 (4); 0,8 (5) та 1,2 (6) мВ/с.

Метод ЦВА (циклічної вольтамперометрії) дає можливість визначити кінетичні параметри реакцій за участю електроактивних частинок з виду залежностей  $i_p$  та  $(E - E^0)$  від швидкості розгортки потенціалу  $v$  (рис. 6, 7). Лінійна залежність густини струму

піка ( $i_p$ ) на ЦВА-кривих від кореня квадратного зі швидкості розгортки потенціалу ( $v$ ) (рис.6) дає можливість розрахувати коефіцієнт дифузії літію ( $D$ ) для зворотного процесу.

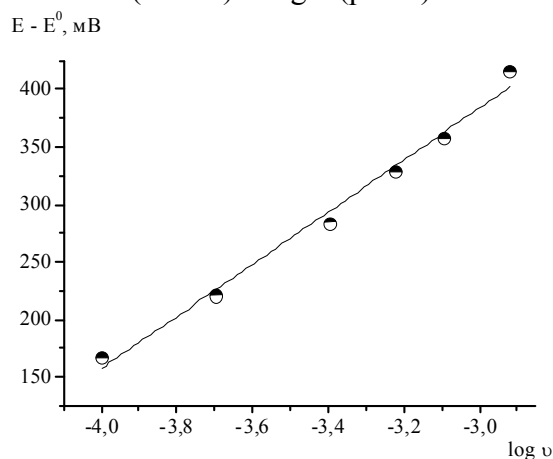


**Рис. 6.** Залежність густини струму в піку  $i_p$  вольтамперограми електрода «C/LiFePO<sub>4</sub>» в 0,6 М розчині LiBOV у суміші ЕС:ДМС (1:1) від швидкості розгортки  $v$  потенціалу катодного (1) та анодного (2) процесів.

Рівняння для розрахунку коефіцієнта дифузії літію  $D_{Li}$  в інтеркальованих електродах має вигляд [14]:

$$i_p = 2,99 \times 10^5 \cdot (\alpha \cdot n)^{1/2} \cdot A \cdot \Delta C \cdot D_{Li}^{1/2} \cdot v^{1/2}, \quad (*)$$

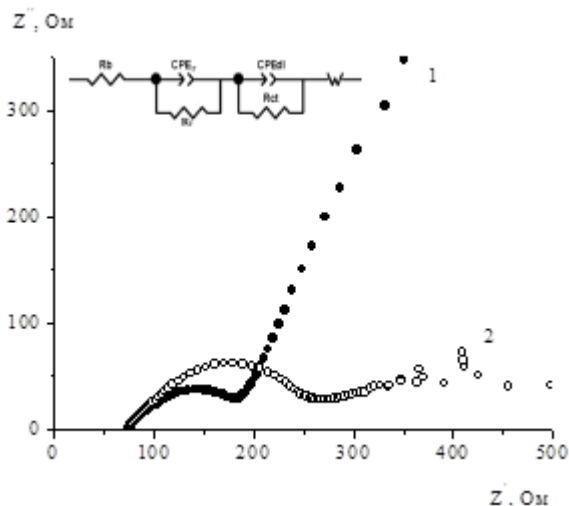
де  $\alpha$  – коефіцієнт переносу заряду,  $n$  – число електронів,  $\Delta C$  – початкова концентрація вакантних місць в інтеркалаті для катодного процесу (при анодному струмі  $\Delta C$  – вихідна концентрація літію в інтеркалаті),  $A$  – видима площа електрода. Усереднений коефіцієнт переносу заряду ( $\alpha$ ) для композита «C/LiFePO<sub>4</sub>» складає 0,11 і (згідно [14]) отриманий з нахилу залежності  $(E_p - E^0) - \log v$  (рис.7).



**Рис. 7.** Залежність  $(E_p - E^0)$  від  $\log v$  для електрода «C/LiFePO<sub>4</sub>» в 0,6 М розчині LiBOV у суміші ЕС:ДМС (1:1).

Вираз (\*) справедливий для оцінки значення коефіцієнта дифузії одноелектронного процесу при 25 °С. Розраховане за цим рівнянням значення усередненого коефіцієнта дифузії літію в «C/LiFePO<sub>4</sub>» складає  $1,94 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$  у катодному та  $3,87 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$  – в анодному процесах відповідно, що узгоджується з даними [15].

Годографу імпедансу для «C/LiFePO<sub>4</sub>»-електродів у зарядженому та розрядженому станах, наведеному на рис. 8, відповідає електрична еквівалентна схема (рис.8, врізка) де: R<sub>b</sub> – сумарний опір електроліту, електрода та сепаратора, R<sub>SEI</sub>, CPE<sub>SEI</sub> – складові імпедансу Фарадея міжфазної межі «електрод/електроліт», CPE<sub>dl</sub> – ємність подвійного шару, R<sub>ct</sub> – опір переносу заряду через межу фаз, W – імпеданс Варбурга, який характеризує перенос Li<sup>+</sup> через катодний матеріал.



**Рис. 8.** Годограф імпедансу «C/ Li<sub>1-x</sub>FePO<sub>4</sub>»-електроду в 0,6 М розчині LiBOB у суміші ЕС:ДМС (1:1) у розрядженому x=0,95 (1) та зарядженому x=0,47 (2) станах і його еквівалентна схема (врізка).

У високочастотному діапазоні вимірювань в обох випадках спостерігається класичне півколо, яке відповідає за перенос заряду в електродній реакції (R<sub>ct</sub>). Початкове значення активної складової омичного опору (R<sub>b</sub>) в області частот 1·10<sup>6</sup> – 1·10<sup>5</sup> Гц відповідає опору електроліту в комірці, а також опору катодного матеріалу і в обох випадках становить 75,8 Ом. Радіус кола годографа 2 (рис.8, крива 2) значно більший, ніж годографа 1. Збільшення R<sub>ct</sub> при переході від розрядженого стану до зарядженого пов'язане зі зменшенням кількості Li<sup>+</sup> у структурі LiFePO<sub>4</sub>. Тому R<sub>ct</sub> складає 174 Ом – для зарядженого і 104 Ом – для розрядженого станів електрода відповідно. Годограф у низькочастотній області вимірювань (1 – 1·10<sup>-3</sup> Гц) відповідає за імпеданс Варбурга і характеризує дифузію у структурі LiFePO<sub>4</sub>. Коефіцієнт дифузії D<sub>Li</sub> літію в композиті «C/LiFePO<sub>4</sub>», знайдений з активної складової імпедансу Варбурга, за порядком величини співпадає з розрахованим за графіком на рис.6 (рівняння (1)).

### Підсумки роботи

Розроблені нові методики середньотемпературного (450 і 650 –700 °С) синтезу порошків композита з «вуглеграфіт/літійферумфосфат». У методиці з розплавом солей літію реалізовано синтез кристалів «C/LiFePO<sub>4</sub>» з одночасним формуванням на їхній поверхні вуглецевої фази за рахунок карбонізації вуглецевмісних прекурсорів (ВП) (цукроза, фруктоза, глюкоза). У другій – порошки отримано взаємодією карбонату літію, фосфату амонію, цитрату заліза і ВП. Досліджено механізм взаємодії прекурсорів і встановлені температури карбонізації ВП. Вивчено елементний, фазовий склад і морфологію синтезованих порошків «C/LiFePO<sub>4</sub>». Показані їхні переваги перед катодним матеріалом, який отримано змішуванням порошків LiFePO<sub>4</sub> та ацетиленової сажі. Із синтезованих порошків виготовлено плівкові катоди, які протестовані методами циклічної вольтамперометрії, заряд-розрядних характеристик, а також імпедансної спектроскопії. Показано, що катоди мають низький опір (>75 Ом), їм притаманні

швидка (опір переносу заряду  $\sim 100$  Ом) кінетика інтеркаляції/деінтеркаляції літію у «C/LiFePO<sub>4</sub>» при потенціалах відповідно 3,1 і 3,7 В і коефіцієнт дифузії літію  $4 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с, стабільна ємність 140 мА·год/г при струмі 30 мА/г.

### Література

1. *Fergus J. W.* Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries // *J. Power Sources*. – 2010. – V.195. – P. 939–954.
2. *Bo Jin, Hal-Bon Gu.* Preparation and characterization of LiFePO<sub>4</sub> cathode materials by hydrothermal method // *Solid State Ionics*. – 2008. – V.178. – P. 1907–1914.
3. *Cheng-Zhang Lu, George Ting-Kuo Fey, Hsien-Ming Kao.* Study of LiFePO<sub>4</sub> cathode materials coated with high surface area carbon // *J. Power Sources*. – 2009. – V.189. – P. 155–162.
4. *Morphology and electrical properties of carbon coated LiFePO<sub>4</sub> cathode materials/ Bing Zhao [and others]* // *J. Power Sources*. – 2009. – V.189. – P. 462–466.
5. *Fei Gao, Zhiyuan Tang.* Kinetic behavior of LiFePO<sub>4</sub>/C cathode material for lithium-ion batteries // *Electrochimica Acta*. – 2008. – V.53. – P. 5071–5075.
6. *Long-term cyclability of LiFePO<sub>4</sub>/carbon composite cathode material for lithium-ion battery applications / Jing Liu [and others]* // *Electrochimica Acta* – 2009. – V. 54. – P. 5656–5659.
7. *Structure optimization and the structural factors for the discharge rate performance of LiFePO<sub>4</sub>/C cathode materials/ Mingxia Gao [and others]* // *Electrochimica Acta* – 2010. – V. 65. – P. 8043–8050.
8. *Synthesis and electrochemical properties of multi-doped LiFePO<sub>4</sub>/C prepared from the steel slag / Z.J. Wu [and others]* // *J. Power Sources*. – 2010. – 195. – P. 2888–2893.
9. *Электрохимические свойства проводящих структур фосфатов подгруппы железа / Э.В.Панов, С.М. Малеваный, Ю.А. Тарасенко, Н.Т. Картель // Вопросы химии и химической технологии.* – 2011. – Т. 2. – №4. – С. 111–115.
10. *Синтез и свойства катодного материала – литированного фосфата железа – для литий-ионных аккумуляторов / Э.В. Панов, С.М. Малеваный, Ю.А. Тарасенко, Н.Т. Картель // Вісник Харківського національного університету. Хімія.* – 2012. – Вип. 21 (44). – № 1026. – С. 9–16.
11. *Литированные фосфаты железа и некоторых d-металлов: синтез в расплавах, физико-химические и электродные свойства / С.М. Малёваный, Э.В. Панов, Ю.А. Тарасенко, Н.Т. Картель // Поверхность.* – 2013. – Вып. 5(20). – С. 144–154.
12. *G.T.K.Fey, T.L.Lu, F.Y.Wu.* Carboxylic acid-assisted solid-state synthesis of LiFePO<sub>4</sub>/C composites and their electrochemical properties as cathode materials for lithium-ion batteries. // *Journal of Solid State Electrochemistry* – 2008– Vol. 12 – P. 825 – 833.
13. *Kinetic analysis on LiFePO<sub>4</sub> thin films by CV, GITT, and EIS / Kun Tang, Xiqian Yu, Jinpeng Sun, Hong Li, Xuejie Huang // Electrochimica Acta.* – 2011 – Vol. 56 – №13 – P. 4869-4875.
14. *Zhao D., Feng Y-L., Wang Y-G, Xia Y-Y.* Electrochemical performance comparison of LiFePO<sub>4</sub> supported by various carbon materials // *Electrochimica Acta*. 2013. – V. 88. – P. 632-638.
15. *Tang K., Yu X., Sun J., Li H., Huang X.* Kinetic analysis on LiFePO<sub>4</sub> thin films by CV, GITT, and EIS // *Electrochimica Acta*. 2011 – V. 56. – №13. – P. 4869-4875.



**СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
НАНОКОМПОЗИТОВ «C/LiFePO<sub>4</sub>» -КАТОДА ЛИТИЙ-ИОННОГО  
АККУМУЛЯТОРА**

**А.В. Потапенко<sup>1</sup>, Ю.А. Тарасенко<sup>2</sup>, М.Т. Каргель<sup>2</sup>, Э.В. Панов<sup>1</sup>,  
А.В. Потапенко<sup>3</sup>, В.А. Галагуз<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, 03680  
Киев - 142, просп. Палладина 32/34;*

<sup>2</sup>*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина;*

<sup>3</sup>*Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, Киев,  
просп. Акад. Вернадского 38а.*

*Предложены методики среднетемпературного синтеза в расплавах LiNO<sub>3</sub> и NaCl-KCl нанокристаллов «C/LiFePO<sub>4</sub>»-катодного материала для литий-ионного аккумулятора. Показано, что образуются порошки со средним размером частиц ~18 нм со структурой оливина и с фрагментами карбона на поверхности. Электрохимическое тестирование образцов показало следующие характеристики: сопротивление электрода и переноса заряда 75 и 100 Ом, коэффициент диффузии лития -  $4 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с, зарядная емкость 140 мАч/г при токе 30 мА/г и пиках напряжения 3,1 и 3,7 В.*

**MIDDLE-THERMAL SYNTHESIS AND ELECTOCHEMICAL PROPERTIES OF  
THE «C/LiFePO<sub>4</sub>» - NANOCOMPOSITES AS A CATHODE OF THE LI-ION BATTERY**

**A.V. Potapenko<sup>1</sup>, Yu.O. Tarasenko<sup>2</sup>, M.T. Kartel<sup>2</sup>, E.V. Panov<sup>1</sup>,  
A.V. Potapenko<sup>3</sup>, V.A. Halahuz<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*V.I. Vernadsky Institute of general and inorganic chemistry of Ukraine,  
03142-Kiev prospekt Akademika Palladina 32/34, Ukraine*

<sup>2</sup>*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,  
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine*

<sup>3</sup>*Inter-agency department of electrochemical energetics NAS of Ukraine*

*Procedures for the synthesis of «C/LiFePO<sub>4</sub>» nanocrystals, cathodic material for lithium ion battery, in LiNO<sub>3</sub> and NaCl-KCl melts are proposed. It has been shown that powders with a mean particle size of 18 nm with olivine structure and carbon fragments on the surface are formed. An electrochemical testing of samples showed the following characteristics: electrode and charge-transfer resistance: 75 and 100 Ω, diffusion coefficient:  $4 \cdot 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/s, charging capacity: 140 mAh/g, at a current of 30 mA/g and 3.1V and 3.7 V peaks.*